

Family list

1 family member for:

JP2001179167

Derived from 1 application.

1 THIN FILM DEPOSITION METHOD

Publication info: **JP2001179167 A** - 2001-07-03

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) Japanese Patent Office (JP),

(12) Publication of Laid-Open Patent Application (A),

(11) Publication Number of Patent Application: No. 2001-179167 (P2001-179167 A),

(43) Date of Publication of Application:

5 July 3, 2001. (H. 13)

(51) Int. Cl. ⁷: B05D 1/02, 7/00, H01L 21/208, 21/31, 21/316

Identification Mark:

FI: B05D 1/02, 7/00, H01L 21/208, 21/31, 21/316

Theme code (reference)

10 Z 4D075, H 5F045, Z 5F053, A 5F058, S

Request for Examination: Requested

Number of Claims: 6 OL

Total 8 pages

Continued on a last page.

15 (21) Application Number: No. Hei 11-367548,

(22) Date of Filing: December 24, 1999 (H. 11),

(71) Applicant: 000004237

NEC Corporation

5-7-1, Shiba, Minato-ku, Tokyo

20 (72) Inventor: Hiroshi Tanabe

5-7-1, Shiba, Minato-ku, Tokyo

c/o NEC Corporation

(74) Agent: Patent Attorney: 100096231 Kiyoshi Inagaki

Continued on a last page.

(54) [Title of the Invention]

Method for Forming Thin Film

(57) [Abstract]

[Problems to be solved] A quantity of a raw material to use is decreased by supplying a
5 raw material on a substrate selectively beforehand, and a photolithography step and an
etching step are omitted, so that simplification of a forming step is planned.

[Solution] A method for forming a thin film by which a silicon based semiconductor
film, a silicon oxide based insulating film, and the like comprising the steps of forming
a liquid pattern 103 by discharging and flying a fluid raw material as a droplet 102 in a
10 predetermined direction plural times and selectively applying it over a substrate 101,
forming a thin film pattern 104 by solidifying the liquid pattern 103, and forming a
crystallized film 106 by irradiating the thin film 104 with a laser. Simplification of a
forming step by omitting a lithography step and an etching step and a reduction of a
quantity of a raw material to use are planned.

15 [What is Claimed is]

[Claim 1]

A method for forming a thin film characterized by comprising a step for forming a
desired pattern by selectively applying a fluid raw material onto a substrate, and a step
for forming a solidified pattern by solidifying the desired pattern over the substrate.

20 [Claim 2]

A method for forming a thin film according to Claim 1, wherein the step for forming the
desired pattern includes a step for discharging and flying a droplet.

[Claim 3]

A method for forming a thin film according to Claim 1 or 2, further comprising a step

for forming an oxide film by covering over the solidified pattern, and a step for forming the solidified pattern with a desired thickness by grinding the oxide film and the solidified pattern.

[Claim 4]

- 5 A method for forming a thin film characterized by comprising a step for forming a desired pattern by selectively applying a fluid raw material onto a substrate, and a step for recrystallizing the desired pattern or making it amorphous over a substrate.

[Claim 5]

- A method for forming a thin film according to Claim 4, wherein a step for forming the
10 desired pattern including a step for discharging and flying a droplet.

[Claim 6]

A method for forming a thin film characterized by comprising a step for forming a thin film by applying a fluid raw material onto a substrate, and a step for oxidizing or nitriding the thin film.

- 15 [Detailed Description of The Invention]

[0001]

- [Technical Field of the Invention] The present invention relates to a method for forming a thin film comprising a semiconductor, an insulator, a conductor, and the like over a semiconductor base substance or an insulating material base substance, especially, a
20 manufacturing method for a thin film, and particularly relates to a method for forming a thin film which is suitable for forming a silicon based semiconductor film, a silicon oxide based insulating thin film, and the like over a semiconductor substrate or a glass substrate.

[0002]

[Conventional Art] A semiconductor element which is spread widely until now, for example, a silicon based MOS device, has an active layer inside a silicon wafer and forms a MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) structure by forming a gate electrode over a surface oxidized film which has been thermally oxidized. Inside the silicon wafer, an impurity diffusion layer is locally controlled by using an ion implantation method or the like, and there are few examples using a local structural change such as an island-like structure. On the other hand, since a gate electrode, a metal wiring, and the like which are formed over a silicon wafer need signal transmission between the desired elements, they are formed in a predetermined pattern shape such as a linear shape or an island-like shape. Generally, such a pattern formation is performed by the following procedure.

[0003] 1) A desired thin film is formed over the entire surface of a substrate, 2) a photoresist is applied to the surface, 3) a desired area is exposed by using a stepper, 4) the exposed area is developed to form a photoresist pattern, 5) a part of the thin film which is exposed at an opening part is etched by using the photoresist pattern as a mask, 6) the photoresist is separated and cleaned.

[0004] By the above method, for example, an unnecessary part of a metal thin film which is formed over the entire surface of the substrate is selectively removed by a photolithography step and an etching step, which cause problems such as so not only a material is wasted, but also a problem such as the number of steps in addition to waste of material are increased is included. As for a means to solve these problems, a technique which the metal thin film is formed locally by a laser CVD method using an organic metal material, or the like is tried.

[0005] Further, not only the above mentioned wiring metal material, but also a patternizing of a silicon semiconductor layer which becomes an active layer has become

necessary, in addition to a rise of SOI (semiconductor-oxide film-insulator) device and a practical use of a large area device typified by an active-matrix liquid crystal display. For example, as for an amorphous silicon thin film transistor which is used in an active-matrix liquid crystal display, the steps of 1) forming an amorphous silicon nitride
5 by a plasma-CVD method using a silane gas as a raw material, and an amorphous silicon film over the surface of the substrate, 2) applying the photoresist to the surface, 3) exposing a desired area by using a stepper, 5) developing an exposed area and forming a photoresist pattern, 6) etching the amorphous silicon thin film which is exposed at an opening part by using the photoresist pattern as a mask, 7) separating the
10 photoresist and cleaning sequentially.

[0006] The above mentioned steps are also for selectively removing the unnecessary part by the photolithography step and the etching step, and have the same problems such as waste of materials and increase in the number of the steps as the wiring material which is already mentioned. Moreover, while as for multiple chips of the above
15 mentioned semiconductor element are produced from a substrate of about 6 inches, even a single display device has a size such as 20 inches of a diagonal line, so the amount of the thin film which is discarded by the removal also increases exponentially.

[0007]

[Problem to be Solved by the Invention] As for a means to solve the above problems, in
20 the Japanese Patent Laid-Open No. 4-180624, a technique by which after recrystallizing a desired pattern area of an amorphous silicon thin film, only an amorphous silicon area is etched by using difference in the etching rate of an amorphous silicon and a crystalline silicon to form a pattern which consists of crystalline silicon is proposed. By adopting such a method, there is an advantage that a photoresist process can be

omitted; however, since after a silicon system thin film is formed to an entire surface and then removed, the problem that a raw material is consumed excessively still remains.

[0008] Therefore, it is an object of the present invention to provide a method for forming a thin film which can reduce the amount of the raw material to be used together with omitting a photolithography step and an etching step.

[0009] It is another object of the present invention to provide a method for forming a new semiconductor element and a new liquid crystal element by applying a common technique to form both an insulating thin film and a conductive thin film.

10 [0010]

[Means to Solve the Problem] In order to achieve the above mentioned objects, the present invention provides following first to third methods for forming a thin film.

[0011] 1) A method for forming a thin film characterized by having a step which forms a desired pattern by applying a fluid raw material on a substrate selectively, and a step which forms a solidified pattern by solidifying the desired pattern over the substrate.

[0012] In the above mentioned first invention method, the desired pattern of a liquid raw material is formed by for example, applying a liquid raw material to the substrate selectively by discharging and flying a glob of a liquid raw material in a predetermined direction plural times. Hereby, a lithography step and an etching step are omitted. As for the above mentioned discharge and flight of the glob, it is desirable to simultaneously discharge a plurality of droplets selectively by using a droplet discharge means including a plurality of discharge ports which discharge a liquid raw material in the predetermined direction and a supply port of the liquid raw material. For the droplet discharge means, one which uses a vaporization and volumetric expansion

phenomenon by heating the liquid raw material, and one which uses a mechanical vibration by a piezoelectric element, or the like can be used.

[0013] As the fluid raw material, a mixture of a liquid and a particle, a particle whose fluidity is high, and the like can be used other than the above liquids. After applying, 5 in order not to break up the pattern which is formed before a solidification step, it is necessary to adjust liquid surface tension over the substrate and viscosity appropriately. In the case where a solid state particle is used, pattern break can be prevented by charging the substrate and the solid state particle beforehand.

[0014] As for a film thickness of a thin film pattern which is formed, for example, it is 10 desirable to control the thickness to about 1 μm . In order to obtain a desirable film thickness and a pattern size by the discharge and the flight of the droplet, conditions such as the size of the discharge port, discharge pressure, and transfer speed of the substrate or a discharge means are controlled appropriately. After forming the thin film which is thicker than a predetermined film thickness, the thickness can also be 15 made smaller by polishing, ion milling, and the like. Moreover, in a solidification step, drying of the liquid raw material by heat, melt-solidification of the particle, solid state formation by a chemical reaction, and the like can be used.

[0015] 2) A method for forming a thin film characterized by comprising a step for forming a desired pattern by applying a fluid raw material on a substrate selectively, and 20 a step for recrystallizing or making the desired pattern an amorphous over a substrate.

[0016] Also in the above mentioned second invention method, the discharge and the flight of the droplet can be used. In a suitable mode in the present invention, the liquid raw material is solidified on the substrate to form amorphous thin film and a polycrystalline thin film. A melt-recrystallization is promoted and crystallization of

the amorphous thin film, quality improvement and single crystallization of the polycrystalline thin film can be realized by irradiating the thin film with an energy beam such as a laser, an electron beam and a lamp light.

[0017] A method for forming the thin film characterized by comprising a step for forming a liquid pattern by applying a liquid raw material on a substrate, and a step for oxidizing or nitriding the liquid pattern.

[0018] As for applying the liquid raw material, the liquid raw material can be applied to the entire surface of the substrate or to the desired pattern by the first or the second invention method. If a high silane which is represented by a general formula $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n \geq 2$) is used as the liquid raw material, a silicon thin film with high purity is easy to obtain. In particular, a trisilane Si_3H_8 , a tetrasilane Si_4H_{10} , and higher silane are easy to treat because they are liquid at a room temperature. Silanes easily react with oxygen in the atmosphere or an oxidizing atmosphere, in other words, they have a characteristic of being oxidized easily, therefore, a silicon oxide film is formed by exposing the oxidizing atmosphere after applying the high silane. After the application by using the method such as spin coating, an oxide film can be formed over the entire surface of the substrate; alternatively the oxide film is selectively formed by oxidation after selective application of the droplet.

[0019]

[Embodiment of the invention] With reference to Figs. 1 to 4, the present invention is further explained in detail based on Embodiments of the present invention. Figs. 1(a) to 1(d) are sectional views which show steps of the method for forming a thin film in an example of an embodiment of the present invention sequentially. First, a droplet 102 is flied and adhered over a substrate 101 (the same figure (a)) and then a liquid pattern 103

is formed (the same figure (b)). The pattern size and the film thickness are controlled by the unit quantity and the number of the droplets which are flied and adhered.

A desired liquid pattern can be formed on a surface of the substrate 101 by transferring a droplet discharge means relatively to the substrate 101 or transferring the substrate 101 relatively to the droplet discharge means. The thin film 104 is formed by heating and drying the liquid pattern which is formed in this way (the same figure (c)). Further, a crystallized film 106 is formed by irradiating the entire surface or a part of the substrate with a laser 105 as necessary (the same figure (d)).

[0020] If a high silane which is represented by a general formula $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n \geq 2$) is used as a liquid which is used in the present embodiment, a silicon thin film with high purity is easy to obtain. In particular, a trisilane Si_3H_8 , a tetrasilane Si_4H_{10} , and higher silane are easy to treat because they are liquid at a room temperature. However, it is desirable that the formation of the above mentioned droplet is performed in a nitrogen, an inert gas atmosphere, or a reduced pressure atmosphere because it is easy to react with oxygen in the atmosphere or an oxidizing atmosphere. In the step for solidifying the liquid pattern by heating using high silane, it is solidified by releasing a hydrogen atom which is combined with a silicon atom and combining silicon atoms with each other disorderly. If a heating / cooling step at about 600 °C or more in which a solid phase growth is observed within a limited time is used, a crystalline silicon thin film will be obtained because they are combined under more steady combination state. On the other hand, in the case that a glass substrate such as a liquid crystal display substrate, a treatment temperature is needed to be controlled at around 600 to 300 °C or less than that and if a heat treatment at less than around 300 °C is used, amorphous silicon is formed. In order to form the crystalline silicon thin film by a low-temperature heat

treatment, a laser recrystallization step which uses an excimer laser (XeCl, KrF, XeF, ArF, etc.), a YAG laser, an Ar laser, or the like is applied. In this case, even in the case where a low softening point substrate such as glass is used, a crystallization of the amorphous silicon can be promoted.

5 [0021] Fig. 2 is a drawing which shows a droplet discharge means. Fig 2(a) shows a sectional view of a single body of a discharge means. A raw material is supplied to a nozzle 201 from a supply port 204 side. For example, in the case where a tetrasilane Si_4H_{10} is used, since the boiling point under 1 atmospheric pressure is about 108 °C, a tetrasilane is vaporized and the volumetric expanded in an area near a heater in the
10 nozzle by heating a heater 202 to about 120 °C. Since a liquid can flow out without resistance on a discharge port 203 side a liquid tetrasilane which is near the discharge port discharges and flies by the pressure of vaporization and volumetric/cubical expansion. By arranging a plurality of such above mentioned nozzles, the droplet is supplied with a high speed. Fig. 2(b) is a perspective view of the droplet discharge
15 means having such a structure. A drive circuit 206 which controls heating of the heater 202 is connected to a control means 208, and they are held at a drive circuit substrate 205. In addition, although the nozzle 201 is arranged in the shape of one-dimensional array in the drawing, the treatment can also be performed with higher speed by arranging a nozzle array in two dimensions.

20 [0022] As for a droplet formation means, not only the method using the vaporization and cubical expansion mechanism by the heating which is shown in Fig. 2, but also a spouting mechanism by mechanical pressure using a piezoelectric element, or the like screen printing and an intaglio printing can be used. A silicon thin film and a silicon oxide thin film can be formed by using a silicon particle, a silicon oxide particle or one

in which they are dispersed in a solvent as a fluid raw material. In such a case, an electrostatic latent image is formed on the substrate and it is developed by using a raw material which is charged with electricity. Alternatively, the method by which the particle pattern is transferred on the substrate after developing the electrostatic latent image which is formed on a photo conductor by using the above mentioned particle may be used.

[0023] A liquid pattern formation device is schematically shown in Fig. 3. A substrate 310 where a thin film pattern should be formed is introduced in a transportation chamber 305 through a gate valve 306. As for the transportation, a transportation robot which is not illustrated is used. After introducing the substrate 310, the atmosphere inside the transportation chamber 305 is substituted by a nitrogen atmosphere. After the substitution, the substrate 310 is further introduced in a process chamber 309 through a second gate valve 306. The substrate 310 is arranged on a substrate stage 310 in the process chamber 309. The process chamber 309 is connected to an vent 312 through a third gate valve and cleaning of the atmosphere is attempted by concurrently controlling the process chamber 309 and a nitrogen introduction mechanism or an inert gas introduction mechanism (not shown). A desired pattern is formed on the substrate by moving a discharge device 308 with an appropriate gap kept on the substrate. Furthermore, the process room has a laser introduction window 307.

Reformulation or crystallization of a patterned thin film is performed by introducing laser light which is supplied from a laser oscillator 301 through an optical element 302 to a surface of the substrate 310. Also as for the laser light, it is applied to the entire surface by providing a moving means 303 in an optical element group. Although it is not illustrated, as for a laser light, one in which a spatial intensity is uniformed by using

a beam homogenizer etc. and one in which has the desired beam pattern by using a mask etc. may be accepted.

[0024] Fig. 4 shows a plan view showing the case where the liquid pattern formation device of the above mentioned embodiment is combined with another process device.

- 5 A load / unload chamber C1, a plasma CVD chamber C2, a substrate heating chamber C3, a hydrogen or oxygen plasma treatment chamber C4, and a laser irradiation / application chamber C5 are respectively connected to a substrate transportation chamber C7 through gate valves GV1 to GV6 (GV6 is a reserve). Each process chamber possesses gas introduction devices gas1 to gas7 and vents vent1 to vent7.
- 10 Treatment substrates sub2 and sub6 which are introduced from the load / unload chamber are transported to each process room by a transportation robot which is comprised in the substrate transportation room. In the laser irradiation / application chamber C5, after a liquid thin film pattern is formed by an applying means which is not illustrated, it is heated and solidified. Next, laser light which is supplied through one
- 15 or both of a first beam line L1 and a second beam line L2 is formed by laser synthesis optical devices opt1, opt2, and it is applied to a surface of the substrate through a laser introduction window W1.

- [0025] Since the substrate can be prevented from exposure to the atmosphere by using the above mentioned device, in the case of manufacturing such as a laminated structure
- 20 with a plasma CVD SiO₂ film, a clean interface can be formed.

[0026] With reference to Figs. 5(a) to 5(d), the second embodiment is explained. The droplet 102 is flied and adhered onto the substrate 101 (the same figure (a)) and then the liquid pattern 503 is formed (the same figure (b)). The pattern size and the film thickness are controlled by the unit quantity and the number of the droplets which are

flied and adhered. A desired liquid pattern 504 is formed on the surface of the substrate 101 by transferring a droplet discharge means relatively to the substrate or transferring the substrate 101 relatively to the droplet discharge means. At this time, when the pattern size and the film thickness are controlled, a parameter is set sufficiently considering the viscosity of the droplet, the surface tension over the substrate, the size of an island-like film to be formed, and the like. Here, a film whose film thickness is thicker than the desired film thickness, or as shown in Fig. 5(b), in the case where an irregularity is formed on the top surface in a cross-sectional shape when the pattern 504 is solidified, a flattening step of the surface is performed. The flattening step, as shown in Fig. 5(c), is performed by forming the oxide film 505 in the upper part, and subsequently, polishing and removing the surface of the solidified pattern 504 and the oxide film at the same time by a chemical mechanical polishing method. In addition, the laser 105 may be applied to the entire or a part of the substrate, as necessary. As the flattening means, an etching by a chemical, a mechanical polishing method, and an ion milling method, and the like is selected depending on the material.

[0027] Next, with reference to Figs. 6 and Fig. 7, the third embodiment of the present invention is explained. Figs. 6(a) to 6(d) each show respectively a part of the forming steps of the thin film transistor. A thin film pattern 604 is formed by applying a liquid raw material in an island-like shape over the substrate 101 on which a suitable substrate covering film is deposited (the same figure (a)). Next, a crystalline silicon film 605 is formed through a heating / solidifying step at 300 °C and a laser recrystallization step (the same figure (b)). Subsequently, a trisilane (Si_3H_8) film 606 which is a liquid raw material is formed by a spin coating method (the same figure (c)). A spinning

condition is set to obtain a desired film thickness. After finishing the coating, annealing is performed at 600 °C under a reduced pressure oxygen atmosphere. By carrying out like this, the trisilane is oxidized and an oxide film 607 is formed (the same figure (d)). Hereby, a crystallized silicon film pattern 605 which is covered by the oxide film 607 is formed. Next, the thin film transistor is formed through forming the gate electrode, injecting an impurity in a source/drain region, annealing, forming a wiring metal, and the like.

[0028] Fig. 7 is a schematic cross-sectional view of the device to form the oxide film positively. Power is supplied to a high frequency electrode RF2 from a high frequency power source RF1 (a high frequency of 13.56 MHz or more is suitable). Plasma is formed between an electrode with a gas supply hole RF3 and the high frequency electrode, and then a radical which is formed by reaction is led through the electrode with a gas supply hole to a region where the substrate is arranged. An oxygen radical is supplied to the surface of the substrate sub2 by using a gas which contains oxygen as a material gas. At this time, other gas may be introduced without exposing it to the plasma by a flat type gas introduction device RF4, and it is also possible to form a silicon oxide film by introducing silane or the like. Thus, an oxide film formation device is, as shown in the same figure, provided with the vent ven2, the gas introduction device gas2, an oxygen line gas21, a helium line gas22, a hydrogen line gas23, a silane line gas24, a helium line gas25 and an argon line gas26. It is possible to heat a substrate holder S2 up to from a room temperature to about 500 °C by a heater or the like. As a configuration of the above mentioned oxygen radical supplying device, it is possible to use not only the above mentioned parallel flat plate RF plasma CVD device, but also the method which does not use the plasma such as a reduced pressure CVD and

a normal pressure CVD, and the plasma CVD device which uses a microwave and an ECR (Electron Cyclotron Resonance) effect. Furthermore, it is also possible to form a nitride film by using the raw material which contains a nitrogen instead of the oxide.

[0029] In addition, the above mentioned method is possible for the following application since it is suitable for forming a highly pure thick oxide film of 1 μm or more. The glass substrate over which an active-matrix liquid crystal display which used the thin film transistor and an image sensor is formed contains a minute amount of an alkali metal, and the like. In an annealing step and a laser crystallization step, a substrate cover layer is used in order to prevent the impurity such as the alkali metal from diffusing from the substrate to an active layer silicon, an insulating film and its interface, and it is suitable for a method for forming the silicon oxide film for the cover layer. A process time can be shortened compared with deposition by a conventional CVD method and the like. On the other hand, an interlayer insulating film which is used in a semiconductor process, an active-matrix TFT-LCD, and the like is often required to have a planarity of the upper part. In such application, since a flat surface is formed by coating with a liquid raw material, it becomes an excellent alternative means.

[0030] As mentioned above, the present invention is explained based on a suitable embodiment, and a method for forming the thin film of the present invention is not limited only to a the structure of the above mentioned embodiments, and a method in which various corrections and modifications from the construction of the above mentioned embodiments are made also included in a scope of the present invention.

[0031]

[Effect of the Invention] According to a method for forming a thin film of the present

invention, since a thin film pattern can be formed by selectively supplying a raw material which has fluidity over a substrate, the number of manufacturing steps can be reduced by omitting a photolithography step and an etching step, and reduction in the amount of the raw material to be used can be realized. Furthermore, as for a silicon
5 based thin film, formation of a highly efficient semiconductor element at a low cost can be realized by applying an oxidation technique of a coating film to an insulating thin film which is formed by a method for forming a thin film of the present invention.

[Brief Description of Drawings]

[Fig. 1] A sectional view of every step, which shows a method for forming a thin film
10 according to the first embodiment of the present invention sequentially.

[Fig.2] (a) and (b) are a sectional view which shows a structure of a single body of a discharge device and a perspective view which shows a structure of the discharge device which is arranged in the shape of an array, respectively.

[Fig.3] A schematic plan view of a liquid pattern formation device which is used in the
15 present invention method.

[Fig.4] A plan view of a complex device which includes the liquid pattern formation device which is used in the present invention method.

[Fig.5] A sectional view which shows a method for forming the thin film according to the second embodiment of the present invention sequentially.

20 [Fig.6] A sectional view which shows a method for forming the thin film according to the third embodiment of the present invention sequentially.

[Fig.7] A schematic cross-sectional view of an oxygen radical supplying device which is used in the third embodiment.

[Description of Notations]

- 101: substrate
- 102: droplet
- 103: liquid pattern
- 104: solidified pattern
- 5 105: laser
- 106: crystallized film
- 201: nozzle
- 202: heater
- 203: discharge port
- 10 204: supply port
- 205: drive circuit substrate
- 206: drive circuit
- 207: supply means
- 208: control means
- 15 301: laser oscillator
- 302: optical element
- 303: transfer means
- 304: optical path
- 305: transportation room
- 20 306: gate valve
- 307: laser introduction window
- 308: discharge device
- 309: process chamber
- 310: vent

311: substrate stage

312: vent

504: thin film pattern

604: liquid pattern

5 605: thin film pattern

606: trisilane film

607: oxide film

10

15

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-179167

(P 2 0 0 1 - 1 7 9 1 6 7 A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B05D 1/02		B05D 1/02	Z 4D075
7/00		7/00	H 5F045
H01L 21/208		H01L 21/208	Z 5F053
21/31		21/31	A 5F058
21/316		21/316	S
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-367548

(22) 出願日 平成11年12月24日(1999.12.24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 田邊 浩

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100096231

弁理士 稲垣 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 原材料をあらかじめ選択的に基板上に供給することにより、使用する原材料の量を削減し、且つ、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程を省いて製造工程の簡略化を図る。

【解決手段】 流動性原料を液滴102として所定の方向に複数回吐出、飛翔させて選択的に基板101上に塗布し液体パターン103を形成する工程と、その液体パターン103を固化して薄膜パターン104に形成する工程と、薄膜パターン104にレーザを照射して結晶化膜106に形成する工程とから成る、シリコン系半導体膜及び酸化シリコン系絶縁体膜等を形成する薄膜形成方法。リソグラフィ工程及びエッチング工程の省略による製造工程の簡略化と使用材料の量の削減とを図る。



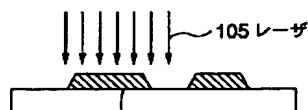
(a) 液滴の滴下



(b) 液体パターンの形成



(c) 液体パターンの固化



106 結晶化膜

(d) レーザ結晶化

【特許請求の範囲】

【請求項1】 流動性原料を選択的に基板上に塗布して所望のパターンを形成する工程と、該所望のパターンを基板上に固化して固化パターンを形成する工程とを有することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】 前記所望のパターンを形成する工程は、液滴を吐出して飛翔させる工程を含む、請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項3】 前記固化パターン上を覆って酸化膜を全面に形成する工程と、該酸化膜及び固化パターンを研磨して所望の厚みの固化パターンを形成する工程とを更に有する、請求項1又は2に記載の薄膜形成方法。

【請求項4】 流動性原料を選択的に基板上に塗布して所望のパターンを形成する工程と、該所望のパターンを基板上で再結晶化又は非晶質化する工程とを有することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項5】 前記所望のパターンを形成する工程は、液滴を吐出して飛翔させる工程を含む、請求項4に記載の薄膜形成方法。

【請求項6】 液体原料を基板上に塗布して薄膜を形成する工程と、該薄膜を酸化又は窒化する工程とを有することを特徴とする薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基体や絶縁性基体上への半導体、絶縁体、導電体等からなる薄膜の形成方法に関し、特に、半導体基板やガラス基板上に、シリコン系半導体薄膜や、酸化シリコン系絶縁体薄膜等を形成するのに適した薄膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】今日までに幅広く普及してきた半導体素子、たとえばシリコン系MOSデバイスでは、シリコンウエハー内部にその能動層を有し、熱酸化された表面酸化膜上にゲート電極を形成することにより、MOS (Metal-Oxide-Semiconductor: 金属-酸化膜-半導体) 構造を形成している。シリコンウエハー内部では、イオン注入法などを用いて局所的に不純物拡散層が制御されており、島状構造等の局所的な構造変化を用いる例は少ない。一方、シリコンウエハ上部に形成されるゲート電極や金属配線等は、所望の素子間の信号伝達を必要とするため、線状や島状等の所定のパターン形状に形成される。一般にこのようなパターン形成は以下のような手順で行われる。

【0003】 1) 基板全面に所望の薄膜を形成する、2) その表面にフォトレジストを塗布する、3) ステッパを用いて所望の領域を露光する、4) 露光領域を現像しフォトレジストパターンに形成する、5) フォトレジストパターンをマスクとして開口部に露出した薄膜をエッチングする、6) フォトレジストの剥離、洗浄を行う。

【0004】 上記のような方法では、例えば基板の全面

に作製した金属薄膜の不要部分をフォトリソグラフィ工程とエッチング工程とにより選択的に除去するものであり、材料が無駄となるばかりか、工程数が増加するなどの問題を有している。これらの課題を解決する手段としては、有機金属原料を用いたレーザCVD法などによって、局所的に金属薄膜を形成する手法が試みられている。

【0005】 さらに、SOI (半導体-酸化膜-絶縁体) デバイスの台頭や、アクティブマトリックス液晶ディスプレイに代表される大面積デバイスの実用化と共に、上述の配線金属材料ばかりでなく、能動層となるシリコン半導体層のパターン化が必要になってきた。たとえばアクティブマトリックス液晶ディスプレイに用いられるアモルファスシリコン薄膜トランジスタにおいては、1) シランガスを原料としたプラズマCVD法によるアモルファス窒化珪素、アモルファスシリコン膜の基板全面への形成、2) その表面にフォトレジストを塗布、3) ステッパを用いて所望の領域の露光、5) 露光領域を現像しフォトレジストパターンを形成、6) フォトレジストパターンをマスクとして開口部に露出したアモルファスシリコン膜をエッチング、7) フォトレジストの剥離、洗浄等の工程が順次実施される。

【0006】 上記工程も、不要部分をフォトリソグラフィ工程とエッチング工程とにより選択的に除去するものであり、材料の無駄や工程数が増加するなどの問題は、すでに述べた配線材料と同様である。しかも、上述の半導体素子が6インチ程度の基板から多数のチップが製造されるのに対し、ディスプレイ装置は、単体でも対角20インチといった大きさを有するため、除去により廃棄される薄膜の量も飛躍的に大きくなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上のような問題を解決する手段として、特開平4-180624号公報では、アモルファスシリコン薄膜の所望のパターン領域を再結晶化した後に、アモルファスシリコンと結晶性シリコンのエッチングレートの違いを利用して、アモルファスシリコン領域のみをエッチングし、結晶性シリコンからなるパターンを形成する技術が提案されている。このような方法を採用することによって、フォトレジストプロセスを省略できるという利点があるが、シリコン系薄膜が全面に形成された後に除去されるために、原材料を必要以上に消費するという問題は依然として残る。

【0008】 そこで、本発明は、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程の省略を可能にすると共に、使用する原材料の量を削減可能な薄膜形成方法を提供することを目的とする。

【0009】 本発明は、さらに、絶縁性薄膜及び導電性薄膜の双方の形成に共通技術を適用することによって、新しい半導体素子及び液晶素子の形成方法を提供することをも目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、以下の第1～第3の薄膜形成方法を提供する。

【0011】1) 流動性原料を選択的に基板上に塗布して所望のパターンを形成する工程と、該所望のパターンを基板上に固化して固化パターンを形成する工程とを有することを特徴とする薄膜形成方法。

【0012】上記第1の発明方法では、例えば液体原料の小滴を所定の方向に複数回吐出、飛翔させて基板上に液体原料を選択的に塗布することで、液体原料の所望のパターンを形成する。これによって、リソグラフィ工程とエッチング工程とを省略する。上記小滴の吐出及び飛翔には、液体原料を所定の方向に吐出する複数の吐出口及び原料液体の供給口を有する液滴吐出手段を用い、複数の液滴を同時に選択的に吐出することが好ましい。液滴吐出手段としては、液体原料の加熱による気化・体積膨張現象を利用したものや、ピエゾ素子等による機械的な振動によるものを用いることができる。

【0013】流動性原料としては、上述のような液体の他に、液体と微粒子の混合物、流動性の高い微粒子等を用いることができる。塗布後、固化工程前に形成したパターンが崩れないようにするために、基板上での液体の表面張力や、粘度を適当に調整する必要がある。固体微粒子を用いたような場合には、基板や固体微粒子をあらかじめ帯電しておくことによって、パターン崩れを防止できる。

【0014】形成される薄膜パターンの膜厚としては、例えば1 μ m程度の膜厚に制御することが好ましい。液滴の吐出及び飛翔によって所望の膜厚及びパターンサイズを得るためには、吐出口のサイズ、吐出圧力、基板又は吐出手段の移動速度等の条件を適切に制御する。所定膜厚以上の薄膜を形成した後に、研磨やイオンミリング等によってその厚みを小さくすることも出来る。また、固化工程では、熱による液体原料の乾燥、微粒子の熔融固化や化学反応による固体形成などを用いることができる。

【0015】2) 流動性原料を選択的に基板上に塗布して所望のパターンを形成する工程と、該所望のパターンを基板上で再結晶化又は非晶質化する工程とを有する薄膜形成方法。

【0016】上記第2の発明方法においても液滴の吐出及び飛翔を用いることが出来る。本発明方法における好適な態様では、液体原料を基板上で固化し非晶質薄膜や多結晶性薄膜を形成する。これらの薄膜にレーザ、電子ビーム、ランプ光等のエネルギービームを照射することによって、熔融再結晶化を促し非晶質薄膜の結晶化や多結晶薄膜の高品質化、単結晶化を実現できる。

【0017】3) 液体原料を基板上に塗布して液体パターンを形成する工程、該液体パターンを酸化又は窒化す

る工程とを有する薄膜形成方法。

【0018】液体原料の塗布は、基板全面に塗布することも、或いは、本発明の第1又は第2発明の方法によって所望のパターンに塗布することも出来る。液体原料として、一般式 Si_nH_{2n+2} ($n \geq 2$)であらわされるような高次シランを用いると、純度の高いシリコン薄膜を得やすい。特にトリシラン Si_3H_8 、テトラシラン Si_4H_{10} およびそれ以上の高次シランは室温で液体であるため扱いやすい。シラン類は大気或いは酸化性雰囲気で酸素と反応し易い、すなわち酸化されや易いという特徴があるため、高次シランを塗布した後に、酸化性雰囲気にさらすことによりシリコン酸化膜が形成される。スピン塗布等の方法を用いた塗布後、酸化することにより酸化膜を基板全面に形成することができ、或いは、液滴により選択的に塗布した後酸化することにより選択的に酸化膜を形成する。

【0019】

【発明の実施の形態】図1～4を参照し、本発明の実施形態例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。図1

(a)～(d)は、本発明の一実施形態例における薄膜形成方法の工程を順次に示す断面図である。まず、基板101上に液滴102を飛翔・付着させ(同図(a))、液体パターン103を形成する(同図(b))。パターンサイズ及び膜厚は、飛翔・付着される液滴の単位量、数によって制御される。液滴吐出手段を基板101に対して相対的に移動させる、或いは、基板101を液滴吐出手段に対し相対的に移動させることにより、基板101の表面に所望の液体パターンが形成できる。このように形成された液体パターンを加熱乾燥させることにより薄膜104を形成する(同図(c))。さらに、必要に応じてレーザ105を基板全面或いはその一部に照射することにより、結晶化膜106を形成する(同図(d))。

【0020】本実施形態例で用いられる液体として、一般式 Si_nH_{2n+2} ($n \geq 2$)であらわされるような高次シランを用いると、純度の高いシリコン薄膜を得やすい。特にトリシラン Si_3H_8 、テトラシラン Si_4H_{10} およびそれ以上の高次シランは室温で液体であるため扱いやすい。ただし、大気或いは酸化性雰囲気では酸素と反応し易いため、上記液滴の形成は窒素や不活性ガス雰囲気、或いは減圧雰囲気で行われることが望ましい。高次シランを用い、加熱により液体パターンを固化する工程では、シリコン原子に結合している水素原子を放出し、シリコン原子同士が無秩序に結合することによって固化する。有限な時間で固相成長が観測される約600℃以上の加熱・冷却工程を用いれば、より安定な結合状態で結合するため結晶性のシリコン薄膜が得られる。一方、液晶ディスプレイ基板といったガラス質基板を用いる場合には、処理温度を600～300℃程度或いはそれ以下に抑制する必要がある。300℃程度以下の熱処理を用いると、非晶質シリコンが形成される。低温の熱処理で結晶性シリコン薄膜を

形成するためには、エキシマレーザ (XeCl, KrF, XeF, ArF等) や、YAGレーザ、Arレーザ等を用いたレーザ再結晶化工程を応用する。この場合、ガラスのような低軟化点基板を用いた場合であっても、非晶質シリコンの結晶化を促すことが可能となる。

【0021】図2は液滴吐出手段を表す図である。図2(a)に吐出手段単体の断面図を示す。ノズル201には供給口204側から原料が供給される。例えば、テトラシランSiH₄を用いた場合には、その1気圧下の沸点が108℃程度であるため、ヒータ202を120℃程度に加熱することにより、ノズル内のヒータ近傍の領域でテトラシランが気化し、体積が膨張する。吐出口203側は液体が抵抗なく流出できるため、気化・膨張による圧力によって吐出口付近にあった液体テトラシランが吐出・飛翔する。以上のようなノズルを複数個並べることにより、液滴の供給を高速に行う。図2(b)はそのような構造を有する液滴吐出手段の斜視図である。ヒータ202の加熱を制御する駆動回路206が制御手段208に接続しており、それらは駆動回路基板205に保持される。なお、同図ではノズル201が1次元のアレイ状に配置されているが、ノズルアレイを2次元状に配置することにより、処理をより高速にすることも可能である。

【0022】液滴形成手段としては、図2に示した加熱による気化・体積膨張機構を利用した方法ばかりでなく、ピエゾ素子等を用いた機械的な圧力による噴出機構やスクリーン印刷や凹版印刷なども利用できる。流動性原料として、シリコン微粒子、酸化シリコン微粒子或いはそれらを溶媒に分散させたものを用いることで、シリコン薄膜、酸化シリコン薄膜を形成することができる。このような場合には、基板上に静電潜像を形成し、帯電した原料を用いて現像する。或いは、感光体上に形成した静電潜像を上記微粒子を用いて現像した後に、その微粒子パターンを基板上に転写する方法を用いてもよい。

【0023】図3に液体パターン形成装置の概略を示す。薄膜パターンが形成されるべき基板310は、ゲートバルブ306を介して搬送室305内に導入される。搬送には、図示しない搬送ロボットが利用される。基板310の導入後に、搬送室305内の雰囲気は窒素雰囲気置換される。置換後に、基板310はさらに第2のゲートバルブ306を介してプロセス室309内に導入される。プロセス室309内で基板310は基板ステージ310上に配置される。プロセス室309は、第3のゲートバルブを介して排気装置312に接続され、窒素導入機構又は不活性ガス導入機構と同時に制御される(図示せず)ことにより、雰囲気清浄化が図られる。基板上で適切なギャップを保ったまま吐出装置308が移動することにより、基板上に所望のパターンを形成する。さらに、プロセス室はレーザ導入窓307を有する。レーザ発振器301から光学素子302を介して供給されるレーザ光を基板310の表面に導入することにより、パターン化された薄膜の改質或いは結晶化を行う。

レーザ光についても光学素子群に移動手段303を設けることにより、基板全面へ照射される。図示してはいないが、レーザ光はビームホモジナイザ等を用いて空間的な強度が均一化されたものや、マスク等を用いて所望のビームパターンを有するものであってもよい。

【0024】図4は、上記実施形態例の液体パターン形成装置を他のプロセス装置と複合化した場合についてその平面図を示す。ロード/アンロード室C1、プラズマCVD室C2、基板加熱室C3、水素又は酸素プラズマ処理室C4、レーザ照射/塗布室C5がそれぞれゲートバルブGV1~GV6を介して(GV6は予備)、基板搬送室C7に接続されている。各プロセス室はガス導入装置gas1~gas7、排気装置vent1~vent7を具備している。ロード/アンロード室から導入された処理基板sub2、sub6は、基板搬送室に備えられた搬送ロボットによって各プロセス室に搬送される。レーザ照射/塗布室C5においては、図示しない塗布手段によって液体薄膜パターンが形成されたのち、加熱固化される。次に第一のビームラインL1、第2のビームラインL2のいずれか或いは両方を経て供給されるレーザ光を、レーザ合成光学装置opt1、opt2により整形し、レーザ導入窓w1を介して基板表面に照射する。

【0025】上記のような装置を用いることによって、プラズマCVDSiO₂膜との積層構造などを作製する際に、基板の大気開放を防ぐことができるため、清浄な界面を形成することができる。

【0026】図5(a)~(d)を参照し第2の実施形態例について説明する。基板101上に液滴102を飛翔・付着させ(同図(a))、液体パターン503を形成する(同図(b))。パターンサイズは、飛翔・付着される液滴の単位量、数によって制御される。液滴吐出手段を基板に対して相対的に移動させる、或いは、基板101を液滴吐出手段に対して相対的に移動させることにより、基板101表面に所望の液滴パターン504を形成する。このとき、パターンサイズ及び膜厚の制御にあたり、液滴の粘性、基板上での表面張力、作製する島状膜のサイズ等を考慮して、十分にパラメータを設定する。ここで、所望の膜厚よりも厚い膜が形成され、或いは、図5(b)に示すように、パターン504を固化する際の断面形状において上面に凹凸が形成された場合には、その表面の平坦化工程が行われる。平坦化処理は、図5(c)に示すように、酸化膜505をその上部に形成し、次いで、化学的機械的研磨法により酸化膜と同時に固化パターン504の表面を研磨・除去することによって行う。さらに、必要に応じてレーザ105を基板全面或いはその一部に照射してもよい。平坦化手段としては、化学薬品によるエッチングや機械的な研磨法、イオンミリング法等、材料に応じて選択する。

【0027】次に図6及び図7を参照して本発明の第3の実施形態例について説明する。図6(a)~(d)は夫々、薄膜トランジスタ作製工程の一部を示す。適切な基

板カバー膜を堆積した基板101上に、液体原料を島状に塗布して薄膜パターン604を形成する（同図(a)）。次に、300℃での加熱・固化工程、レーザ再結晶化工程を経て結晶性シリコン膜605を形成する（同図(b)）。次いで、液体原料であるトリシラン（ Si_3H_8 ）膜606をスピンスピン塗布法で形成する（同図(c)）。スピンスピン条件は所望の膜厚となるように設定する。塗布完了後に減圧酸素雰囲気下で温度600℃でアニールする。こうすることにより、トリシランが酸化され酸化膜607が形成される（同図(d)）。これによって、酸化膜607に被覆されたシリコン膜パターン605が形成される。次に、ゲート電極の形成、ソース・ドレイン領域への不純物注入、アニール、配線金属の形成等を経て薄膜トランジスタを形成する。

【0028】図7は、酸化膜を積極的に形成するための装置の概略断面図である。高周波電源RF1（13、56 MHz 或いはそれ以上の高周波が適する）から高周波電極RF2に電力が供給される。ガス供給穴付き電極RF3と高周波電極との間にプラズマが形成され、反応形成されたラジカルが、ガス供給穴付き電極を通り、基板が配置された領域に導かれる。原料ガスとして酸素を含むガスを用いることにより、基板sub2表面上に酸素ラジカルが供給される。このとき、平面型ガス導入装置RF4により、プラズマに曝すことなく別のガスを導入してもよく、シラン等を導入することによって酸化シリコン膜の形成も可能である。すなわち、酸化膜形成装置は、同図に示すように、排気装置ven2、ガス導入装置gas2、酸素ラインgas21、ヘリウムラインgas22、水素ラインgas23、シランラインgas24、ヘリウムラインgas25、アルゴンラインgas26を備えている。基板ホルダーS2はヒータ等により室温から500℃程度までの加熱が可能である。上記のような酸素ラジカル供給装置の形態としては上述のような平行平板型のRFプラズマCVD装置ばかりでなく、減圧CVDや常圧CVDといったプラズマを利用しない方法や、マイクロ波やECR (Electron Cyclotron Resonance) 効果を用いたプラズマCVD装置を用いることも可能である。また、酸素の代わりに窒素を含む原料を用いることで窒化膜の形成も可能である。

【0029】また、上記のような手法は、高純度であり、1μm以上の厚い酸化膜の形成に適しているため、以下のような応用も可能である。薄膜トランジスタを用いたアクティブマトリックス液晶ディスプレイやイメージセンサが形成されるガラス基板は、アルカリ金属等を微量に含む。アニール工程やレーザ結晶化工程においてアルカリ金属等不純物が基板から活性層シリコンや絶縁膜、その界面に拡散することを防ぐために、基板カバー層が用いられており、そのカバー層用の酸化シリコン膜の作製法として適している。従来のCVD法による堆積等に比べプロセス時間を短縮できる。一方、半導体プロセスやアクティブマトリクスTFT-LCD等で用いられる層間絶縁膜は、その上部の平坦性が求められることが多い。

そのような応用においても、液体材料の塗布により平坦な表面が形成されるため、優れた代替手段となる。

【0030】以上、本発明をその好適な実施形態例に基づいて説明したが、本発明の薄膜形成方法は、上記実施形態例の構成にのみ限定されるものではなく、上記実施形態例の構成から種々の修正及び変更を施した方法も、本発明の範囲に含まれる。

【0031】

【発明の効果】本発明の薄膜形成方法によると、流動性を有する原材料を選択的に基板上に供給することにより薄膜パターンが形成できるので、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程の省略によって製造プロセスの工程数が削減でき、また、使用する原材料の量の削減が実現できる。さらに、シリコン系薄膜については、塗布膜の酸化技術を本発明の薄膜形成方法で形成された絶縁性薄膜に適用することにより、低コストで高性能な半導体素子の形成が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態例に係る薄膜形成方法を順次に示す工程毎の断面図

【図2】(a)及び(b)は夫々、本発明方法で用いる単体の吐出装置の構造を示す断面図、及び、アレイ状に配置した吐出装置の構造を示す斜視図。

【図3】本発明方法で用いる液体パターン形成装置の模式的平面図。

【図4】本発明方法で用いる液体パターン形成装置を含む複合装置の平面図。

【図5】本発明の第2の実施形態例に係る薄膜形成方法を順次に示す断面図。

【図6】本発明の第3の実施形態例に係る薄膜形成方法を順次に示す断面図。

【図7】第3の実施形態例で使用する酸素ラジカル供給装置の模式的断面図。

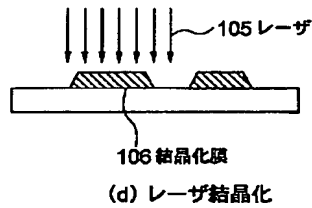
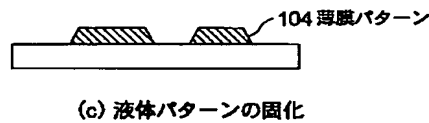
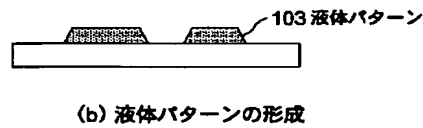
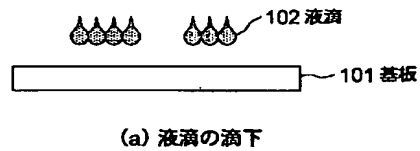
【符号の説明】

- 101：基板
- 102：液滴
- 103：液体パターン
- 104：固化パターン
- 105：レーザ
- 106：結晶化膜
- 201：ノズル
- 202：ヒータ
- 203：吐出口
- 204：供給口
- 205：駆動回路基板
- 206：駆動回路
- 207：供給手段
- 208：制御手段
- 301：レーザ発振器
- 302：光学素子

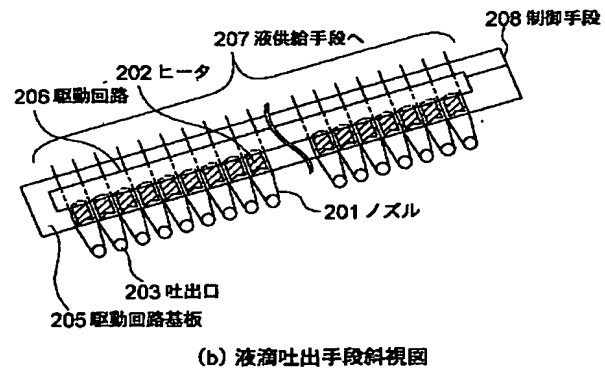
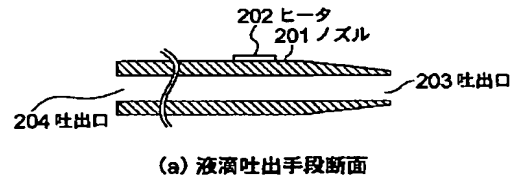
303 : 移動手段
 304 : 光路
 305 : 搬送室
 306 : ゲートバルブ
 307 : レーザ導入窓
 308 : 吐出装置
 309 : プロセス室
 310 : 排気装置

311 : 基板ステージ
 312 : 排気装置
 504 : 薄膜パターン
 604 : 液体パターン
 605 : 薄膜パターン
 606 : トリシラン膜
 607 : 酸化膜

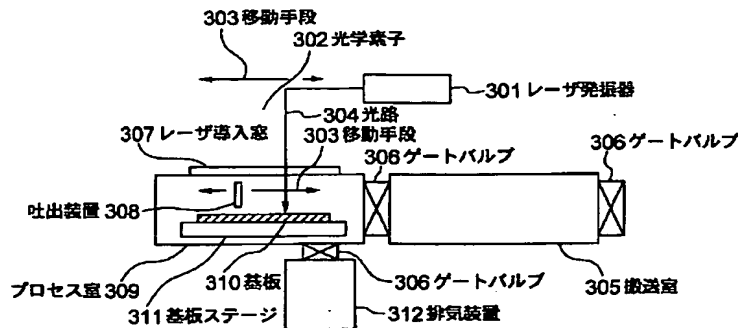
【図 1】



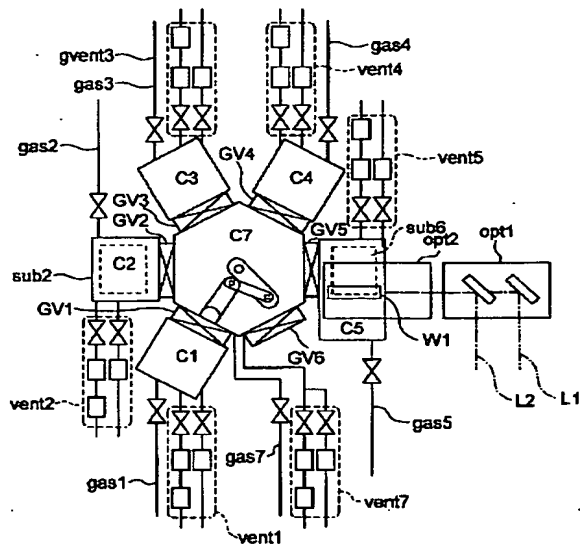
【図 2】



【図 3】

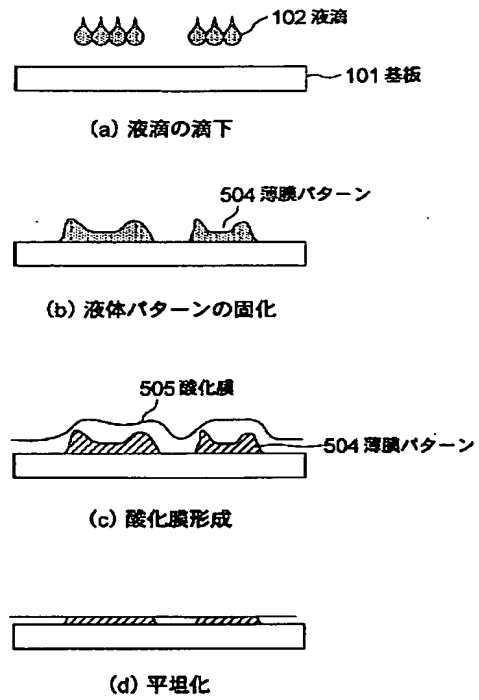


【図 4】

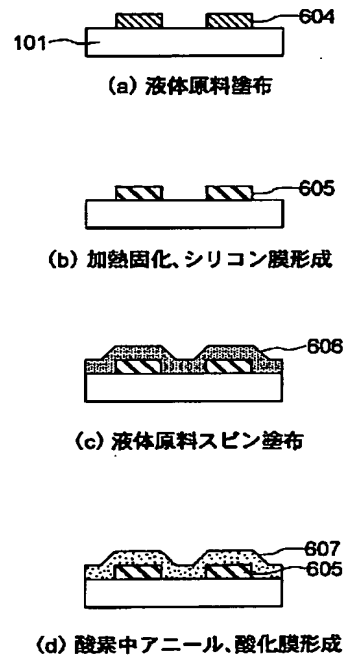


C1 ロード／アンロード室
 C2 プラズマCVD室
 C3 基板加熱室
 C4 水素プラズマ処理室
 C5 レーザ照射室
 C7 基板搬送室
 GV1～GV6 ゲートバルブ
 W1 レーザ導入窓
 L1 第1のビームライン
 L2 第2のビームライン
 opt1 レーザ合成光学系
 opt2 レーザ照射光学系
 gas1～gas7 ガス導入装置
 vent1～vent7 排気装置
 sub2, sub6 処理基板

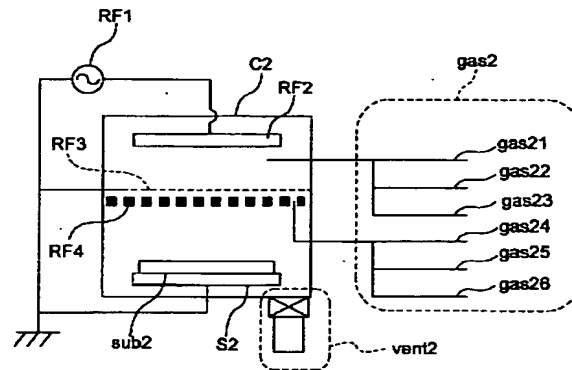
【図 5】



【図 6】



【図 7】



C2プラズマCVD室
 RF1高周波電源
 RF2高周波電源
 RF3ガス供給穴付き電極
 RF4平面型ガス導入装置
 sub2基板
 S2基板ホルダー
 vent2排気装置

gas2ガス導入装置
 gas21酸素ライン
 gas22ヘリウムライン
 gas23水素ライン
 gas24シランライン
 gas25ヘリウムライン
 gas26アルゴンライン

リモートプラズマCVD

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H 0 1 L 21/316

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

ターコード (参考)

C

B

F ターム (参考) 4D075 AA04 BB02Z BB72Z BB92Z
 CA47 DA06 DB13 DB14 DC22
 EA45
 5F045 AB03 AB32 AC01 AC11 BB01
 BB08 BB16 CA15 EB02 EB20
 HA16 HA17 HA24
 5F053 DD01 FF01 GG02 HH01 LL10
 PP20 RR05 RR13
 5F058 BA20 BB04 BB07 BC02 BC08
 BF23 BF46 BF73 BF74 BG01
 BG02 BG04 BH03